

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-193551

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.CI.

B41M 5/26
B32B 27/00
B32B 27/10
B32B 27/20

(21)Application number : 08-025846

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.1996

(72)Inventor : NARUSE MITSURU
MORITA MITSUNOBU
KAJIKAWA TAKESHI
MORI YASUTOMO

(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermal recording material having an excellent plasticizer resistance and an excellent printing sound and printing running properties and excellent in blocking resistance.

SOLUTION: An overcoat layer containing polyethylene wax or/and montan type wax and a filler with a particle size of 2-8 μ m or an overcoat layer containing zinc stearate, polyethylene wax or/and montan type wax and silicone wax is provided or a back coat layer containing a filler with a particle size of 2-8 μ m or a back coat layer containing silicone wax is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3520648

[Date of registration] 13.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-193551

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I			
B41M 5/26		B41M 5/18	101	E	
B32B 27/00		B32B 27/00		F	
27/10		27/10			
27/20		27/20		Z	
		B41M 5/18		B	
	審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全13頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-25846

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(22) 出願日 平成8年(1996)1月19日

(72) 発明者 成瀬 充

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 森田 充展

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 梶河 豪

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 優れた耐可塑剤性と優れた印字音及び印字走行性を兼ね備え、また耐プロッキング性に優れた感熱記録材料を提供する。

【解決手段】 ポリエチレンワックス又は／及びモンタン系ワックスと粒径2～8μmのフィラーを含有するオーバーコート層又はステアリン酸亜鉛、ポリエチレンワックス又は／及びモンタン系ワックスとシリコンワックスを含有するオーバーコート層を設けるか、あるいは粒径2～8μmのフィラーを含有するバックコート層又はシリコンワックスを含有するバックコート層を設ける。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に熱で発色する感熱発色層を設け、その上面にオーバーコート層を設けてなる感熱記録材料において、該オーバーコート層がポリエチレンワックス及びモンタン系ワックスから選ばれた少なくとも1種の滑剤と粒径2~8μmのフィラーとを含有するものであることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項2】 前記粒径2~8μmのフィラーが、有機フィラーである請求項1記載の感熱記録材料。

【請求項3】 支持体上に熱で発色する感熱発色層を設け、その上面にオーバーコート層を設けてなる感熱記録材料において、該オーバーコート層が滑剤としてステアリン酸亜鉛、ポリエチレンワックス及びモンタン系ワックスから選ばれた少なくとも1種とシリコンワックスとを含有するものであることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項4】 前記オーバーコート層が、更に粒径2~8μmのフィラーを含有するものである請求項3記載の感熱記録材料。

【請求項5】 前記粒径2~8μmのフィラーが、有機フィラーである請求項4記載の感熱記録材料。

【請求項6】 支持体上に熱で発色する感熱発色層を設け、支持体裏面にバックコート層を設けてなる感熱記録材料において、該バックコート層が粒径2~8μmのフィラーを含有するものであることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項7】 前記バックコート層が、粒径2~8μmの有機フィラーとポリエチレンワックス及びモンタン系ワックスから選ばれた少なくとも1種の滑剤とを含有するものである請求項6記載の感熱記録材料。

【請求項8】 支持体上に熱で発色する感熱発色層を設け、支持体裏面にバックコート層を設けてなる感熱記録材料において、該バックコート層が滑剤としてシリコンワックスを含有するものであることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項9】 前記バックコート層が、更にステアリン酸亜鉛、ポリエチレンワックス及びモンタン系ワックスから選ばれた少なくとも1種の滑剤を含有するものである請求項8記載の感熱記録材料。

【請求項10】 前記バックコート層が、更に粒径2~8μmのフィラーを含有するものである請求項9記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感熱記録材料に関するものである。更に詳しくは、ロイコ染料及び顔色剤を主成分として含有する感熱発色層を支持体上に設けた感熱記録材料の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、情報の多様化並びに増大、省資源、無公害化等の社会の要請に伴って情報記録分野にお

10

20

30

40

50

いても種々の記録材料が研究・開発され実用に供されているが、中でも感熱記録材料は、(1)単に加熱するだけで発色画像が記録され煩雑な現像工程が不要であること、(2)比較的簡単でコンパクトな装置を用いて製造できること、更に得られた記録材料の取扱いが容易で維持費が安価であること、(3)支持体として紙が用いられる場合が多く、この際には支持体コストが安価であるのみでなく、得られた記録材料の感触も普通紙に近いこと等の利点故に、コンピューターのアウトプット、電卓等のプリンター分野、医療計測用のレコーダー分野、低並びに高速ファクシミリ分野、自動券売機分野、感熱複写分野、POSシステムのラベル分野等において広く用いられている。

【0003】 上記感熱記録材料は、通常、紙、合成紙又は合成樹脂フィルム等の支持体上に、加熱によって発色反応を起し得る発色成分(例えばロイコ染料)含有の感熱発色層液を塗布・乾燥することにより製造されており、このようにして得られた感熱記録材料は熱ペン又は熱ヘッドで加熱することにより発色画像が記録される。

【0004】 このような感熱記録材料の従来例としては、例えば特公昭43-4160号公報又は特公昭45-14039号公報開示の感熱記録材料が挙げられる。しかし、上記のようなロイコ系の感熱記録材料の場合、記録画像の安定性が悪く、例えば、油やプラスチックフィルムの可塑剤と裏面とが接触すると、その記録画像が消色するという欠点や地肌部が変色するという欠点を有していた。このような欠点を解消するために種々のオーバーコート層やバックコート層を設けた感熱記録材料が提案されている。

【0005】 また、これらの感熱記録材料は、サーマルヘッドとの滑り性を良くし、印字をスムーズにするために、表面層に金属石けん等のワックスを添加したり、サーマルヘッドと感熱記録材料表面のはりつき(スティッキング)や、印字の際に低融点物がサーマルヘッドに付着する、いわゆるヘッドカスを取りのぞくために、水酸化アルミニウムやシリカ、炭酸カルシウム等のフィラーを添加している場合がほとんどである。しかしながら、滑り剤であるワックスは感熱記録材料の表面の滑り性を上げるかわりに、前記したオーバーコート層の耐可塑剤性が低下してしまうという欠点がある。また、耐可塑剤性に対し、良好なワックスを使用すると、滑り性が不充分で印字の際の印字音が大きくなったり、スティッキングをおこしたりし、印字に不都合が生じる等、なかなか滑り性と耐可塑剤性を両立することが出来なかった。

【0006】 ワックスとしてステアリン酸亜鉛は、滑り性及び耐可塑剤性において比較的両立がとれたものであるが、耐可塑剤性についてはまだまだ不充分な品質である。それに対し、ワックスとしてポリエチレンワックス、モンタン系ワックスも比較的両立のとれた品質であり、耐可塑剤性については充分な品質を所有しているも

の、滑り性がやや不充分であり、印字品質には問題ないが印字の際の印字音が大きいという欠点を有している。

【0006】また、これらの感熱記録材料はラベルとして使用される場合、支持体裏面に粘着のりを付着する。そのため、裏面の平滑性又は粘剤の溶剤から感熱発色層を守るために、支持体の裏面にバックコート層を設ける場合が多い。バックコート層はオーバーコート層と主成分はほとんど同じであるが、ヘッドカスや滑性をあまり必要としないので、従来では滑剤を添加せず、フィラーもオーバーコート層に比べ少なめである。ただ、これらバックコート層を設けた際に問題になることがある。通常これらの感熱記録材料は工場規模で生産する際、ロール状の原紙に各塗工液を塗工、乾燥し、再びロール状に巻きとりその後キュアを行うが、キュアの工程で記録材料の表裏が貼り付き、再び巻きもどせなかつたり、巻きもどすと記録材料表面が裏面にくつついで剥離するという現象（ブロッキング）が生じる場合がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、前述した感熱記録材料の欠点、耐可塑剤性と印字音、印字走行性を両立すること、また、前述したブロッキング抵抗性に優れた感熱記録材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一に、支持体上に熱で発色する感熱発色層を設け、その上面にオーバーコート層を設けてなる感熱記録材料において、該オーバーコート層がポリエチレンワックス及びモンタン系ワックスから選ばれた少なくとも1種の滑剤と粒径2～8μmのフィラーとを含有するものであることを特徴とする感熱記録材料が提供される。第二に、前記粒径2～8μmのフィラーが、有機フィラーである上記第一に記載した感熱記録材料が提供される。第三に、支持体上に熱で発色する感熱発色層を設け、その上面にオーバーコート層を設けてなる感熱記録材料において、該オーバーコート層が滑剤としてステアリン酸亜鉛、ポリエチレンワックス及びモンタン系ワックスから選ばれた少なくとも1種とシリコンワックスとを含有するものであることを特徴とする感熱記録材料が提供される。第四に、前記オーバーコート層が、更に粒径2～8μmのフィラーを含有するものである上記第三に記載した感熱記録材料が提供される。第五に、前記粒径2～8μmのフィラーが、有機フィラーである上記第四に記載した感熱記録材料が提供される。第六に、支持体上に熱で発色する感熱発色層を設け、支持体裏面にバックコート層を設けてなる感熱記録材料において、該バックコート層が粒径2～8μmのフィラーを含有するものであることを特徴とする感熱記録材料が提供される。第七に、前記バックコート層が、粒径2～8μmの有機フィラーとポリエ

10

20

30

40

50

チレンワックス及びモンタン系ワックスから選ばれた少なくとも1種の滑剤とを含有するものである上記第六に記載した感熱記録材料が提供される。第八に、支持体上に熱で発色する感熱発色層を設け、支持体裏面にバックコート層を設けてなる感熱記録材料において、該バックコート層が滑剤としてシリコンワックスを含有するものであることを特徴とする感熱記録材料が提供される。第九に、前記バックコート層が、更にステアリン酸亜鉛、ポリエチレンワックス及びモンタン系ワックスから選ばれた少なくとも1種の滑剤を含有するものである上記第八に記載した感熱記録材料が提供される。第十に、前記バックコート層が、更に粒径2～8μmのフィラーを含有するものである上記第九に記載した感熱記録材料が提供される。

【0009】すなわち、本発明の感熱記録材料は、ポリエチレンワックス又は／及びモンタン系ワックスからなる滑剤と粒径2～8μmのフィラーを含有するオーバーコート層を設けたことから、耐可塑剤性、印字音、印字走行性に優れたものとなる。また、更に上記フィラーとして有機フィラーを選ぶことで、印字音が改善される。また、本発明の別の態様では、滑剤としてステアリン酸亜鉛、ポリエチレンワックス又は／及びモンタン系ワックスとシリコンワックスとを含有するオーバーコート層を設けたことから、耐可塑剤性、印字音に優れ且つ印字走行性に極めて優れ、高温下の印字も可能なものとなる。更に、粒径2～8μmのフィラーを含有させ、特に該フィラーとして有機フィラーを使用すると、更に印字音が改善される。

【0010】また、本発明の感熱記録材料は、粒径2～8μmのフィラーを含有するバックコート層を設けたことから、耐プロッキング性に優れたものとなる。更に、上記フィラーとして有機フィラーを選択し、その上ポリエチレンワックス又は／及びモンタン系ワックスからなる滑剤を含有させることで、プロッキング性がより向上したものとなる。また、本発明の別の態様では、滑剤としてシリコンワックスを含有するバックコート層を設けたことから、耐プロッキング性に優れたものとなる。また、更にステアリン酸亜鉛、ポリエチレンワックスからなる滑剤又はモンタン系ワックスを含有させる、あるいはその上粒径2～8μmのフィラーを含有させることで、耐プロッキング性がより向上したものとなる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明においては、オーバーコート層又はバックコート層に滑剤としてワックスが含有される。本発明で使用されるワックスとしては、ポリエチレンワックス、モンタン系ワックスが挙げられるが、その添加量は樹脂1部に対し、0.05～1.5部が好ましい。粒径としては0.5～6μmのものが好ましい。また、本発明ではシリコンワックスも使用されるが、その添加量は樹脂1

部に対して0.01~1.0部が望ましい。これ以上添加すると耐可塑剤性の低下がおこる。また、これらのワックスは他の従来の公知であるワックスと組合せることも出来る。

【0012】この場合の組合せ使用されるワックスとしては、例えばキャンデリラワックス、カルナウバワックス、ライスワックス、木ろう、ホホバ油等の植物系ワックス、みつろう、ラノリン、鯨ろう等の動物系ワックス、セレシン等の鉱物系ワックス及びその誘導体、パラフィン、ワセリン、マイクロクリスタン、ペトロラクタム等の石油系ワックス、フィッシャー・トロプシュワックス等の合成炭化水素系ワックス、硬化ヒマシ油、硬化ヒマシ油誘導体の水素化ワックス、ステアリン酸・オレイン酸・エルカ酸・ラウリン酸・セバシン酸・ベヘン酸・パルミチン酸等の脂肪酸やアジピン酸・イソフルタル酸等のアマイド、ビスマトイド、エステル、ケトン、金属塩及びその誘導体、アルキル変性あるいはアミド変性のシリコーン樹脂等が挙げられる。もちろん、これらの滑剤を組み合わせて用いてもよい。

【0013】本発明で使用される粒径2~8μmのフィラーとしては、例えば、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、カオリン、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂、塩化ビニリデン系樹脂等の有機系の微粉末が挙げられるが、特に球状の粒子体が好ましい。これらの中で特に効果のあるのは、シリカフィラー及びポリメタクリル酸メチルフィラーである。添加量としては、樹脂1部に対し0.05~2部が好ましい。また、他の粒径2μm未満のフィラーと組合せて使用することができる。

【0014】本発明でオーバーコート層又はバックコート層形成に使用される樹脂としては、水溶性樹脂の他、水性エマルジョン、疎水性樹脂及び紫外線硬化性樹脂、更に電子線硬化樹脂が含まれる。水溶性樹脂の具体例としては、例えばポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、セルロース誘導体(メチルセルロース、メトキシセルロース、ヒドロキシセルロース等)、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、スチレン/無水マレイン酸共重合体、ジイソブチレン/無水マレイン酸共重合体、ポリアクリルアミド、変性ポリアクリルアミド、メチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体、カルボキル変性ポリエチレン、ポリビニルアルコール/アクリルアミドブロック共重合体、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂等が挙げられる。水性エマルジョン用の樹脂又は疎水性樹脂としては、例えばポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメ

タクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、エチルセルロース、エチレン/酢酸ビニル共重合体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、耐可塑剤性を考慮すると、ポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂が好ましい。また、必要に応じてこれらの水溶性樹脂の耐水化剤として、従来公知の架橋剤を使用することができる。

【0015】本発明の感熱発色層において用いるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フエノチアジン系、オーラミン系、スピロビラン系、インドリノフタリド系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

【0016】3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフルオラン、3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ))-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、3-N-メチル-N,n-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-n-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾイントリノースピロビラン、6'-ブロモ-3'-メトキシ-ベンゾイントリノースピロビラン、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフェニ

ル) フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル) フタリド、3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル) フタリド、3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロロ-5'-メチルフェニル) フタリド、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリル) アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル) アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン 3-モルホリノ-7-(N-プロピル-トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、3-ビロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン、3-ビロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル) メチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(α -フェニルエチルアミノ) フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α -フェニルエチルアミノ) フルオラン、3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-(α -フェニルエチルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-(α -フェニルエチルアミノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ビペリジノフルオラン、2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ) フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3, 6-ビス(ジメチルアミノ) フルオレンスピロ(9, 3')-6'-ジメチルアミノフタリド、3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5, 6-ベンゾ-7- α -ナフチルアミノ-4'-ブロモフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4', 5'-ベンゾフルオラン、3-p-ジメチルアミノフェニル)-3-{1, 1-ビス(p-ジメチルアミノフェニル) エチレン-2-イル} フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-{1, 1-ビス(p-ジメチルアミノフェニル) エチレン-2-イル}-6-ジメチルアミノフタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1-フェニルエチレン-2-イル) フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1-p-クロロフェニルエチレン-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4'-ジメチルアミノ-2'-メトキシ)-3-(1"-p-ジメチルアミノフェニル-1"-p-クロロフェニル-1", 3"-ブタジエン-4"-イル) ベンゾフタリド、3-(4'-ジメチルアミノ-2'-ベンジルオキシ)-3-(1"-p-ジメチルアミノフェニル-1"-フェニル-1", 3"-ブタジエン-4"-イル) ベンゾフタリド、3-(4'-ジメチルアミノ-2'-ベンジルオキシ)-3-(1"-p-ジメチルアミノフェニル-1"-フェニル-1", 3"-ブタジエン-4"-イル) ベンゾフタリド、3-ジメチルアミノ-6-ジメチルアミノ-フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノ) フタリド、3, 3-ビス{2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-p-メトキシフェニル) エテニル}-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド、3-ビス{1, 1-ビス(4-ビロリジノフェニル) エチレン-2-イル}-5, 6-ジクロロ-4, 7-ジブロモフタリド、ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-1-ナフタレンスルホニルメタン、ビス(p-ジメチルアミノスチリル)-1-p-トリルスルホニルメタン等。

【0017】また、本発明の感熱発色層で用いる顔色剤としては、前記ロイコ染料を接触時発色させる電子受容性の種々の化合物、又は酸化剤等が適用される。このようなものは従来公知であり、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられるがこれらに限られるわけではない。

【0018】4, 4'-イソプロピリデンビスフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、4, 4'-セカンダリーブチリデンビスフェ

ノール

4, 4' -イソプロピリデンビス(2-ターシャリープチルフェノール)、p-ニトロ安息香酸亜鉛、1, 3, 5-トリス(4-ターシャリープチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌル酸、2, 2-(3, 4'-ジヒドロキシジフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、4-(β -(p-メトキシフェノキシ)エトキシ)サリチル酸、1, 7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 5-ジオキサヘプタン、1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-5-オキサベントン、フタル酸モノベンジルエステルモノカルシウム塩、4, 4' -シクロヘキシリデンジフェノール、4, 4' -イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、2, 2' -メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリープチルフェノール)、4, 4' -ブチリデンビス(6-ターシャリープチル-2-メチル)フェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、4, 4' -チオビス(6-ターシャリープチル-2-メチル)フェノール、4, 4' -ジフェノールスルホン、4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ベンジロキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' -ジフェノールスルホキシド、P-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、P-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、プロトカテキュ酸ベンジル、没食子酸ステアリル、没食子酸ラウリル、没食子酸オクチル、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-ブロパン、N, N'-ジフェニルチオ尿素、N, N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、サリチルアニド、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエステル、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル、1, 3-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシクミル)ベンゼン、2, 4'-ジフェノールスルホン、2, 2'-ジアリル-4, 4'-ジフェノールスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルジフェニルスルホン、1-アセチルオキシ-2-ナフトエ酸亜鉛、2-アセチルオキシ-1-ナフトエ酸亜鉛、2-アセチルオキシ-3-ナフトエ酸亜鉛、 α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)- α -メチルトルエン、チオシアノ酸亜鉛のアンチビリン錯体、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールS、4, 4'-チオビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-チオビス(2-クロロフェノール)等。

【0019】本発明の感熱記録材料において、顔色剤は発色剤1部に対して1~20部、好ましくは2~10部である。顔色剤は単独若しくは二種以上混合して適用することができ、発色剤についても同様に単独若しくは二

種以上混合して適用することができる。

【0020】本発明の感熱記録材料を製造するために、ロイコ染料及び顔色剤を支持体上に結合支持させる場合、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、その具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0021】ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリア

クリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタクリレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のエマルジョンやスチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックス等。

【0022】また、本発明においては、感度向上剤として種々の熱可融性物質を使用することができ、その具体例としては以下に示すものが挙げられるが、これに限られるわけでない。

【0023】ステアリン酸、ベヘン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸アミド、パルチミン酸アミド等の脂肪酸アミド類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、パルチミン酸亜鉛、ベヘン酸亜鉛等の脂肪酸金属塩類、p-ベンジルビフェニル、ターフェニル、トリフェニルメタン、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、 β -ベンジルオキシナフタレン、 β -ナフトエ酸フェニル、1-ヒドロキシ-2-ナフト酸フェニル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸メチル、ジフェニルカーボネート、グレヤコールカーボネート、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル酸ジメチル、1, 4-ジメトキシナフタレン、1, 4-ジエトキシナフタレン、1, 4-ジベンジロキシナフタレン、1, 2-ジフェノキシエタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、1, 4-ジフェノキシ-2-ブテン、1, 2-ビス(4-メトキシフェニルチオ)エタン、ジベンゾイルメタン、1, 4-ジフェニルチオ-2-ブテン、1, 3-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(2-ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、p-(2-ビニルオキシエトキシ)ビフェル、p-アリールオキシブフェニル、p-ブロパギルオキシブフェニル、ジベンゾイルオキシメタン、ジベンゾイルオキシプロパン、ジベンジルジスルフ

50 ィド、1, 1-ジフェニルエタノール、1, 1-ジフェ

ニルプロパノール、p-ベンジルオキシベンジルアルコール、1, 3-フェノキシ-2-プロパノール、N-オクタデシルカルバモイル-p-メトキシカルボニルベンゼン、N-オクタデシルカルバモイルベンゼン、1, 2-ビス(4-メトキシフェノキシ)プロパン、1, 5-ビス(4-メトキシフェノキシ)-3-オキサペンタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(4-メチルベンジル)、シュウ酸ビス(4-クロロベンジル)等。

【0024】感熱発色層は発色剤、顔色剤、結合剤等とともに有機溶媒中に均一に分散若しくは溶解し、これを支持体上に塗布、乾燥して作製するが、塗工方式は特に限定されない。発色層塗布液の分散粒径は10 μm以下が好ましく、5 μm以下がより好ましく、1 μm以下が更に好ましい。発色層の膜厚は発色層の組成や感熱記録材料の用途にもよるが、1~50 μm程度、好ましくは3~20 μm程度である。また、発色層塗布液には必要に応じて塗工性の向上あるいは記録特性の向上を目的に、通常の感熱記録紙に用いられている種々の添加剤を加えることもできる。

【0025】本発明における支持体として酸性紙、中性紙のいずれも用いることができる。また、上記中性紙支

(I) アンダーコート層形成液の調整

プラスチック球状微小中空粒子(ステレン/アクリルを主体

とする共重合体樹脂、固形分濃度27.5%、平均粒子径

1 μm、中空率50%) 36部

ステレン/ブタジエン共重合ラテックス(固形分濃度47.5%) 10部

水 54部

上記混合物を攪拌分散して、アンダーコート層形成液を調整した。

【0030】

(II) 感熱発色層形成液の調整

[A液]

3-ジブチルアミノ-6-メチル-N-7-アニリノフル

オラン-A 20部

ポリビニルアルコールの10%水溶液 20部

水 60部

[B液]

4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン 20部

ポリビニルアルコールの10%水溶液 25部

水 50部

[C液]

シリカ 20部

メチルセルローズの5%水溶液 20部

水 50部

上記の混合物のそれぞれを磁性ボールミル中で2日間粉砕して[A液]、[B液]及び[C液]を調整した。

【0031】

[感熱発色層形成液]

[A液] 15部

[B液] 45部

[C液] 45部

イソブチレン/無水マレイン酸共重合体の20%アルカリ水溶液 5部

持体及び中性紙からなる剥離紙に関しては、カルシウム量の少ないものが好ましい。この様にカルシウム量が少ない中性紙及び中性紙からなる剥離紙は、抄造に用いる古紙の割合を少なくすることによって得られる。また、通常中性紙の抄造には内添として炭酸カルシウムが用いられ、サイズ剤としてアルキルケテンダイマー又は無水アルケニルコハク酸などが用いられているのに対し、内添剤をタルクやクレーに代え、中性ロジンサイズ剤と組み合せることによって得られる。

10 【0026】本発明の感熱記録材料の記録方法は、使用目的によって熱ペン、サーマルヘッド、レーザー加熱等特に限定されない。

【0027】

【実施例】次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

【0028】〈コート液の調整〉下記のアンダーコート層形成液、感熱発色層形成液、オーバーコート層形成液及びバックコート層形成液を用意する。

【0029】

上記混合物を攪拌して、感熱発色層形成液を調整した。 【0032】

(III) オーバーコート層形成液の調整

〔D液〕

水酸化アルミニウム	20部
ポリビニルアルコールの10%水溶液	20部
水	60部

上記混合物を磁性ボールミル中で2日間粉碎して〔D液〕を調整した。 【0033】

〔オーバーコート層形成液1〕

〔D液〕	12.5部
滑剤分散液20%（表1参照）	2.5部
カルボキシ変性ポリビニルアルコール（10%）水溶液	40部
ポリアクリルアミドエピクロルヒドリン系架橋剤（27.5%）水溶液	4.4部
添加フィラー分散液（20%）	8.0部
水	33.0部

【0034】

〔オーバーコート層形成液2〕

〔D液〕	12.5部
滑剤分散液20%（表参照）	2.5部
カルボキシ変性ポリビニルアルコール（10%）水溶液	40部
ポリアクリルアミドエピクロルヒドリン系架橋剤（27.5%）水溶液	4.4部
添加フィラー分散液（20%）	8.0部
シリコンワックス（20%）（表参照）	0.8部
水	33.0部

【0035】 (IV) パックコート層形成液の調整

〔パックコート層形成液1〕

〔D液〕	10部
フィラー分散液（20%）（表参照）	6.4部
ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
ポリアクリルアミドエピクロルヒドリン系架橋剤（27.5%）水溶液	4.4部
水	33.0部

【0036】

〔パックコート層形成液2〕

〔D液〕	10部
フィラー分散液（20%）（表参照）	6.4部
ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
ポリアクリルアミドエピクロルヒドリン系架橋剤（27.5%）	4.4部
滑剤分散液（20%）（表参照）	2.5部
水	33部

【0037】

〔パックコート層形成液3〕

〔D液〕	10部
フィラー分散液（20%）（表参照）	6.4部
ポリビニルアルコール10%水溶液	40部
ポリアクリルアミドエピクロルヒドリン系架橋剤（27.5%）水溶液	4.4部

15

滑剤分散液(20%) (表参照)	
シリコンワックス(20%) (表参照)	
水	

16	2.5部
	0.8部
	3.3部

【0038】

〔パックコート層形成液4〕

〔D液〕

フィラーフ分散液(20%) (表参照)	1.0部
ポリビニルアルコール10%水溶液	6.4部
ポリアクリルアミドエピクロルヒドリン系架橋剤 (27.5%)	4.0部
シリコンワックス(20%) (表参照)	4.4部
水	2.5部
	3.3.0部

【0039】以上のようにして調整した各層の塗布液を支持体上に付着量が 3.0 g/m^2 になるようにアンダーコート層(中間層)、及びその上に染料付着量が 0.35 g/m^2 になるように感熱発色層を塗布乾燥し、更にその上に表1～表2に従って樹脂付着量が 1.6 g/m^2 になるようにオーバーコート層を、また支持体裏面に樹脂付着量が 0.7 g/m^2 となるようにパックコート層を塗布乾燥し(付着量はいずれも乾燥付着量である)、その後、スーパーキャレンダーにて表面処理し、実施例及び比較例のサンプルを得た。以上によって得られたサンプルについて、以下に示す評価を行なった。

【0040】(評価)

(1) 耐可塑剤性

強制キュアしたサンプルに、熱ブロックにて、画像濃度マクベス反射濃度計で 1.30 になるよう印字する。その後、ポリマーラップ3枚を重ねたものを印字面におき、 40°C 、15時間放置後、その画像濃度をマクベス反射濃度計にて測定する。

【0041】(2) 印字音

強制キュアしたサンプルを、TEC社製B-300ラベルプリンターにて3インチの速度で印字を行い、その際発生する印字音を騒音計にて測定し、判定を行う。(パックグランドは 50 dB であった)

◎：非常に静か

○：静かで良好

○～△：○と△の間

△：うるさいが使用可能

△～×：△と×の間

×：非常にうるさく、使用不能レベル

【0042】(3) 高温下での印字走行性

キュアしたサンプルを 32°C 、90%RHの条件下にて、TEC社製B-300ラベルプリンターにて3インチで印字し、走行性について評価する。

◎：非常に良好

○：良好

△：やや不良

×：不良

20 【0043】(4) ブロッキング評価

キュアしないサンプル30枚を重ね、袋に密封し、重ねた部分に加重(80 kg)を加え、 50°C 、15時間にて強制キュアを行う。その後サンプル1枚づつ剥離し、その程度を調べる。

◎：密着しない

○：ほとんど密着しない

○～△：○と△の間

△：やや密着し、剥離する際、サーマル層表面がやはがれるが使用可能

30 △～×：△と×の間

×：密着し、剥離する際、表面層がはがれてしまい使用不能

【0044】実施例1～18、比較例1～7

前記オーバーコート層形成液(1)又は(2)を用い、パック層は形成せずに、実施例1～18及び比較例1～7の感熱記録材料を作成した。なお、実施例9～13はオーバーコート層形成液(2)を使用し、他はオーバーコート層形成液(1)を使用した。それらの結果を表1～(1)～表1～(3)に示す。

40 【0045】

【表1～(1)】

	滑 剂	シリコンワックス	フィラー	粒径(μm)	耐可塑剤性	評 価		高湿下での印字走行性
						印字音(dB)	判定	
実施例1	モンタン系ワックス	—	水酸化アルミ	3.5	1.26	65	○	○
実施例2	〃	—	シリカ	4.5	1.27	65	○	○
実施例3	〃	—	架橋型 ポリメタクリル酸 メチル粒子	2	1.28	60	◎	○
実施例4	〃	—	〃	4	1.26	60	◎	○
実施例5	酸化 ポリエチレン	—	水酸化アルミ	3.5	1.25	65	○	○
実施例6	〃	—	シリカ	4.5	1.25	65	○	○
実施例7	〃	—	架橋型 ポリメタクリル 酸メチル粒子	2	1.26	60	◎	○
実施例8	〃	—	〃	4	1.27	60	◎	○
実施例9	モンタン系ワックス	シリコングム ワックス	水酸化アルミ	0.5	1.26	70	○△	◎
実施例10	〃	〃	〃	3.5	1.25	65	○	◎

【0046】

【表1-(2)】

	滑 剂	シリコンワックス	フィラー	粒径(μm)	耐可塑剤性	評 価		高湿下での印字走行性
						印字音(dB)	判定	
実施例11	モンタン系ワックス	シリコングム ワックス	シリカ	4.5	1.26	65	○	◎
実施例12	〃	〃	架橋型 ポリメタクリル酸 メチル粒子	2	1.27	65	◎	◎
実施例13	〃	〃	〃	4	1.28	60	◎	◎
実施例14	酸化 ポリエチレン	〃	水酸化アルミ	0.5	1.26	70	○△	◎
実施例15	〃	〃	〃	3.5	1.27	65	○	◎
実施例16	〃	〃	シリカ	4.5	1.28	65	○	◎
実施例17	〃	〃	架橋型 ポリメタクリル 酸メチル粒子	2	1.27	60	◎	◎
実施例18	〃	〃	〃	4	1.26	60	◎	◎

【0047】

【表1-(3)】

	滑 剂	シリコンワックス	フィラー	粒径	評 価		
					耐可塑剤性	印字音(dB)	高温下での印字走行性 判定
比較例1	ステアリン酸亜鉛	-	水酸化アルミ	0.5	1.09	60	◎ ×
比較例2	"	-	架橋型ポリメタクリル酸メチル粒子	2	0.90	60	◎ ○
比較例3	モンタン系ワックス	-	水酸化アルミ	0.5	1.28	80	△ △
比較例4	酸化ポリエチレンワックス	-	"	0.5	1.28	80	△ ○
比較例5	シリコングムワックス	-	"	0.5	1.28	90	△× ○
比較例6	"	-	架橋型ポリメタクリル酸メチル粒子	2.0	1.26	80	△ ○
比較例7	"	-	シリカ	4.5	1.26	80	△ ○

【0048】実施例19～41、比較例8～11

実施例1で得られた感熱記録材料に、更にバックコート層を塗設し、実施例19～41及び比較例8～11の感熱記録材料を得た。但し、実施例19～22及び比較例1はバックコート層形成液(1)、実施例23～3
5及び比較例9～11はバックコート層形成液(2)、

実施例37～41はバックコート層形成液(3)、実施例36はバックコート層形成液(4)を、それぞれ使用した。それらの結果を表2-(1)～表2-(3)に示す。

【0049】

【表2-(1)】

	滑 剂	シリコンワックス	フィラー	粒径	評 価	
					耐ブロッキング性	
実施例19	なし	-	水酸化アルミ	3.5	○△	
実施例20	なし	-	シリカ	4.5	○△	
実施例21	なし	-	架橋型ポリメタクリル酸メチル粒子	2	○	
実施例22	なし	-	"	4	○	
実施例23	モンタンエスエルワックス	-	水酸化アルミ	3.5	○	
実施例24	"	-	シリカ	4.5	○	
実施例25	"	-	架橋型ポリメタクリル酸メチル粒子	2	◎	
実施例26	"	-	"	4	◎	

【0050】

【表2-(2)】

	滑 剂	シリコンワックス	フィラー	粒径	評 価
実施例27	酸化ポリエチレンワックス	-	水酸化アルミ	3.5	○
実施例28	"	-	シリカ	4.5	○
実施例29	"	-	架橋型ポリメタクリル酸メチル粒子	2	◎
実施例30	"	-	"	4	◎
実施例31	モンタンエスエルワックス	-	水酸化アルミ	0.5	○
実施例32	"	-	"	3.5	◎
実施例33	"	-	シリカ	4.5	◎
実施例34	"	-	架橋型ポリメタクリル酸メチル粒子	2	◎
実施例35	"	-	"	4	◎
実施例36	シリコンワックス	-	水酸化アルミ	0.5	○△

【0051】

【表2-(3)】

	滑 剂	シリコンワックス	フィラー	粒径	評 価
実施例37	酸化ポリエチレンワックス	シリコン樹脂(東レシリコン)	水酸化アルミ	0.5	○
実施例38	"	"	"	3.5	◎
実施例39	"	"	シリカ	4.5	◎
実施例40	"	"	架橋型ポリメタクリル酸メチル粒子	2	◎
実施例41	"	"	"	4	◎
比較例8	なし	-	水酸化アルミ	0.5	△
比較例9	モンタンエステルワックス	-	"	0.5	△
比較例10	酸化ポリエチレンワックス	-	"	0.5	△
比較例11	ステアリン酸亜鉛	-	"	0.5	△

【0052】

【発明の効果】請求項1の感熱記録材料は、ポリエチレンワックス又は／及びモンタン系ワックスからなる滑剤と粒径2～8μmのフィラーを含有するオーバーコート層を設けたことから、耐可塑剤性、印字音、印字走行性に優れたものとなる。請求項2の感熱記録材料は、請求項1のオーバーコート層において、フィラーとして有機

フィラーを使用したことから、印字音が更に改善されるという効果が加わる。

【0053】請求項3の感熱記録材料は、滑剤としてステアリン酸亜鉛、ポリエチレンワックス又は／及び系ワックスとシリコンワックスとを含有するオーバーコート層を設けたことから、耐可塑剤性、印字音に優れ且つ印字走行性に極めて優れ、高温下の印字も可能なものとな

る。請求項4の感熱記録材料は、請求項3のオーバーコート層において、粒径2~8μmのフィラーを含有させたものしたことから、更に印字音が改善されるという効果が加わる。請求項5の感熱記録材料は、請求項4のオーバーコート層において、フィラーとして有機フィラーを使用したことから、更に印字音がより改善されるという効果が加わる。

【0054】請求項6の感熱記録材料は、2~8μmのフィラーを含有するバックコート層を設けたことから、耐プロッキング性に優れたものとなる。請求項7の感熱記録材料は、請求項6のバックコート層において、フィラーとして有機フィラーを選択し、その上ポリエチレンワックス又は/及びモンタン系ワックスを含有させたも

のとしたことから、耐プロッキング性がより向上するという効果が加わる。

【0055】請求項8の感熱記録材料は、シリコンワックスを含有するバックコート層を設けたことから、耐プロッキング性に優れたものとなる。請求項9の感熱記録材料は、請求項8のバックコート層において、更にステアリン酸亜鉛、ポリエチレンワックス/及びモンタン系ワックスを添加したものと/orして、更に耐プロッキング性が向上するという効果が加わる。請求項10の感熱記録材料は、請求項9のバックコート層において、更に粒径2~8μmのフィラーを含有させたものと/orして、更に耐プロッキング性がより向上するという効果が加わる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
			B 4 1 M 5/18	1 0 1 C
				1 0 1 D

(72)発明者 森 泰智
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内